

PAT-NO: JP410142778A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10142778 A

TITLE: PHOTSENSITIVE COMPOSITION

PUBN-DATE: May 29, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAWAMURA, KOICHI

WATANABE, NORIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

N/A

APPL-NO: JPo8303354

APPL-DATE: November 14, 1996

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/00 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive photosensitive composition capable of forming a high-contrast image without deterioration sensitivity and freed of unshapening due to printing and high in white light safety and wide in development latitude.

SOLUTION: This composition contains a polymer compound having at least the hollowing 3 structural units represented by (1), (2), and (3) as copolymer components. (1) An additionally polymerizable monomer having, on a side chain, a fluoroaliphatic group substituted by a fluorine atom for a hydrogen atom, (2) an acrylate, methacrylate, acrylamide, or methacrylamide group having, on a side chain, a C_9 aliphatic group or an aromatic group substituted by a C_2 aliphatic group, and (3) an additionally polymerizable monomer having an acidic group comprising an acidic hydrogen atom and this acidic hydrogen atom

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-142778

(43)公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004 5 0 4
7/00	5 0 3	7/00 5 0 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 25 頁)

(21)出願番号 特願平8-303354

(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 渡辺 則章

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きばけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足するべき、ポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】少なくとも下記(1)、(2)および

(3)で示される構成単位を共重合成分として有する高分子化合物を含有することを特徴とする、(1)水素原子がフッ素原子で置換されているフルオロ脂肪族基を側鎖に有する付加重合可能なモノマー、(2)9個以上の炭素原子を有する脂肪族基または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を側鎖に有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドもしくはメタアクリルアミド、(3)酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基を有する付加重合可能なモノマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記(1)、(2)および(3)で示される構成単位を共重合成分として有する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(1) 水素原子がフッ素原子で置換されているフルオロ脂肪族基を側鎖に有する付加重合可能なモノマー

(2) 9個以上の炭素原子を有する脂肪族基または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を側鎖に有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドもしくはメタアクリルアミド

(3) 酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基を有する付加重合可能なモノマー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版、IC回路やホトマスク製造に適するポジ感光性組成物に関し、とくに高感度で硬調な画像形成性を与えるポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 α -キノンジアジド化合物を含有してなる感光性組成物は、非常に優れたポジ型感光性組成物として平版印刷版の製造やフォトレジストとして工業的に用いられてきた。従来この α -キノンジアジド系のポジ型感光性組成物の感度を高める方法について種々の提案がなされてきたが、感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きばけ、白灯安全性、および現像許容性の広い、満足すべき物は得られていない。一方、 α -キノンジアジド化合物よりも高感度を示す系として、米国特許第4491628号、欧州特許第249139号などに記載されているようなアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化学増幅系の感光物が提案され広く用いられている。しかしこのものにおいても、硬調な画像形成性を示し、かつ現像許容性の広い満足すべきものが得られていないのが実状である。

【0003】ここで、画像が硬調であるとはステップウエッジを通して露光し現像したときに画像が残存し始める段数と完全に膜が残存している段数との差が小さいことを意味する。また焼きばけとはキノンジアジドの分解により生じた窒素によりリスフィルムが浮き上がり完全な密着露光が出来なくなるために生じるものであり、一般的にクリア感度を同一にしたとき、画像が硬調であるほど焼きばけを解消しやすい。また、白灯安全性とは印刷版を蛍光灯などの白灯下に曝したときに画像の感度の安定性を示すものであり、画像が硬調なもののほど白灯安全性が良い。なおステップウエッジとは一段ごとに濃度が0.15ずつ変化する短冊形のフィルムであり、露光量と露光後現像した後の感光層残膜量との関係を得る際に用いられる。またクリア感度とは露光現像後に画像が出来始めるときの感度を意味する。また現像許容性

とは現像液の濃度が変化したときに、露光し現像した後の画像感度がどれだけ変動するかをみるものであり、感度の変動が小さいものほど現像許容性が良いという。

【0004】従来から、 α -キノンジアジド化合物を含む感光性組成物に非感光性の化合物を添加して、感度を上昇させる技術が提案されているが、種々の欠点を有しているのが現状である。例えば、感度を上昇させるため特開昭52-80022号公報には環状酸無水物の添加が提案されている。しかしこの方法は、感度上昇の効果は認められるが、大きな感度上昇が認められる程度に酸無水物を添加すると画像が軟調となり、白灯安全性、現像許容性が大きく劣化した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題点を解決するために界面活性剤を添加する方法がいくつか提示されてきた。たとえば特開昭59-121044号公報には高感度化したポジ型感光性組成物に両性界面活性剤および有機ホウ素系活性剤を添加することにより現像許容性を広くする方法が示されている。また特開昭62-251740号公報には高感度化したポジ型感光性組成物に非イオン性界面活性剤を添加することにより現像許容性を広くする方法が示されている。しかしながら、いずれの方法もある程度の現像許容性改善の効果はあったが十分なものではなく、十分な効果を得ようとする感度低下を招いた。また焼きばけ、白灯安全性にかんしては効果が得られなかった。また、特開昭62-226143、特開平3-172849、特開平8-15858号公報には界面活性剤としてフルオロ脂肪族基、およびポリオキシアルキレン基を有するフッ素系ポリマーが記載されている。しかし、これらのポリマーを用いても焼きばけ、白灯安全性に関しては効果が得られなかった。本発明は、従来の技術の上記問題点を解決し、感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きばけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足すべき、ポジ型感光性組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、ポジ型感光性組成物に特定の含フッ素ポリマーを添加することにより、上記目的が達成されることを見いだした。すなわち本発明は含フッ素ポリマーとして次のような共重合体を感光性組成物に添加すると感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きばけ、白灯安全性、および現像許容性を広くしたポジ型感光性組成物が得られることを見いだした。またこの手段は、従来公知の手段で高感度化したポジ型感光性組成物の硬調化に特に有効であり、本発明による含フッ素ポリマーを添加することで軟調であった画像が硬調化し、焼きばけ、白灯安全性、および現像許容性が改善されることを見いだした。

【0007】本発明による含フッ素ポリマーとはつぎの構成からなるポリマーである。すなわち、次の少なくとも(1)から(3)の中から選ばれるそれぞれ一種以上のモノマーを重合して得られることを特徴とする含フッ素ポリマーである。

(1) 炭素原子上の水素原子がフッ素化されているフルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマー

(2) 9個以上の炭素原子を有する脂肪族基または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドもしくはメタアクリルアミド

(3) 酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基を有する付加重合可能なモノマー

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明の特徴をなす各成分

(1)、(2)、(3)について説明する。成分(1)である、炭素原子上の水素原子がフッ素化されているフルオロ脂肪族基とは、通常飽和されかつ一般に1価、2価の脂肪族基である。これは直鎖、分岐鎖、または環式のものを含む。フルオロ脂肪族基は本発明の目的において十分な効果を発揮するためには、3~20、好ましくは6~12の炭素原子を有し、かつ40重量%以上の好ましくは50重量%以上の、炭素原子に結合したフッ素を有するものである。好適なフルオロ脂肪族基は、 C_nF_{2n+1} (nは1以上好ましくは3以上の整数) のように実質上完全にまたは十分にフッ素化されたパーフルオロ脂肪族基 (以下、Rf基とも略す) である。

【0009】成分(2)において、9個以上の炭素原子を有する脂肪族基または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基は、感光性組成物、特に印刷版の低露光部における現像抑制効果をもたらす、よって本発明の効果である硬化化効果を増大させるのに有効な働きを成すものである。成分(2)において、9個以上の炭素原子を有する脂肪族基とは、1価、2価の脂肪族基を含む。また9個以上の炭素原子を有する脂肪族基としては、直鎖、分岐鎖、または環式のものを含む。これらの脂肪族基が本発明の目的において十分な効果を発揮するためには、12~30、好ましくは12~25の炭素原子を有していることが好ましい。具体的には、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、などを挙げることができる。

【0010】また2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基における芳香族基の炭素原子数としては6~30、好ましくは6~20である。置換基として用いる2個以上の炭素原子を有する脂肪族基としては2~20、より好ましくは4~18までの直鎖、分岐鎖、または環式の脂肪族基が望ましい。また、これらの12個以上の炭素原子を有する脂肪族基、および2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原

子、アシル、アシルオキシ、アシルアミノ、アルコシカルボニル、シアノ、芳香族基、などを挙げることが出来る。

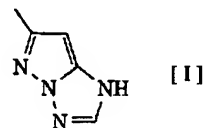
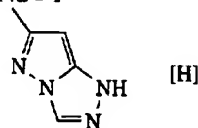
【0011】成分(3)である、酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基としては、文献公知の酸性基のいずれも用いることが出来る。酸性基の公知文献としては、J.A.Dean ed., Lange's Handbook of Chemistry 3rd. ed. 1985 McGraw-Hill Book Co. を挙げることが出来る。これらの酸性基のうち酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基の部分構造の具体的なものとして、下記〔A〕~〔G〕で表されるものを挙げることが出来る。

—SO₂ NH₂ 〔A〕
—SO₂ NH— 〔B〕
—CONHSO₂ — 〔C〕
—CONHCO— 〔D〕
—SO₂ NHSO₂ — 〔E〕
—CONHSO₂ NH— 〔F〕
—NHCONHSO₂ — 〔G〕

またこれらの構造以外にも特開平7-248628号公報記載のカップラー構造を有する窒素含有ヘテロ環構造も含まれる。これらの窒素含有ヘテロ環構造の例としては下記〔H〕、〔I〕で表されるものを挙げることができる。

【0012】

〔化1〕



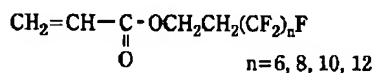
【0013】以下本発明の特徴をなす各成分(1)、(2)、(3)のビニル単量体についてさらに詳しく説明する。成分(1)として示される炭素原子上の水素原子がフッ素化されているフルオロ脂肪族基を有する付加重合可能なモノマーにおける付加重合性モノマー部としてはラジカル重合可能な不飽和基を持つビニル単量体が用いられる。これらのビニル単量体のうち好ましいものとしてはアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン系、ビニル系である。フルオロ脂肪族基が結合したアクリレート、メタクリレートの具体例としては、例えば、Rf—R'—OOC—C(R'')=CH₂ (ここでR'は、例えば、単結合、アルキレン、スルホンアミドアルキレン、またはカルボンアミドアルキレンであり、R''は水素原子、メチル基、ハロゲン原子、またはパーフルオロ脂肪族基) で表される化合物が挙げられる。

【0014】これらの具体例としては例えば米国特許第2803615号、同第2642416号、同第2826564号、同第3102103号、同第328290

5号、及び同第3304278号、特開平6-256289号、特開昭62-1116号、特開昭62-48772号、特開昭63-77574号、特開昭62-36657号に記載のもの及び日本化学会誌1985 (No. 10) 1884~1888頁記載のものを挙げる事ができる。またこれらのフルオロ脂肪族基結合モノマーのほかにも、Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd., 34巻1984年27~34頁記載のフルオロ脂肪族基結合マクロマーを優位に用いることができる。またフルオロ脂肪族基結合モノマーとしては、下記構造式の様な

【0015】

【化2】



【0016】本発明で用いられる含フッ素共重合ポリマー中に用いられるこれらのフルオロ脂肪族基含有ビニル単量体の量は、該共重合ポリマーの重量に基づいて3~70重量%であり、好ましくは7~40重量%の範囲である。

【0017】成分(2)で示される、9個以上の炭素原子を有する脂肪族基、または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を有する重合性基としては、アクリレート、メタリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドが良い。N-ラウリルマレイミド等のマレイミド基は、生成したポリマーの有機溶剤性を低下させ、またステアリン酸アシルのようなアシルエステルはモノマーの重合性が悪い他、生成したポリマーの性能も良くないという欠点がある。成分(2)として示される、9個以上の炭素原子を有する脂肪族基、または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドもしくはメタクリルアミドの具体例としては、下記のモノマーを挙げる事が出来る。

【0018】例えばアクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸メチルベンジル、アクリル酸ジメチルベンジル、アクリル酸エチルベンジル、アクリル酸n-プロピルベンジル、アクリル酸iso-プロピルベンジル、アクリル酸n-ブチルベンジル、アクリル酸iso-ブチルベンジル、アクリル酸tert-ブチルベンジル、アクリル酸キシリル、アクリル酸エチルフェニル、アクリル酸n-プロピルフェニル、アクリル酸iso-プロピルフェニル、アクリル酸n-ブチルフェニル、アクリル酸iso-ブチルフェニル、アクリル酸tert-ブチルフェニルである。好ましくはアクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸tert-ブチルベンジル、アクリル

酸tert-ブチルフェニルである。

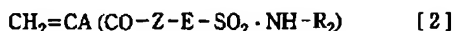
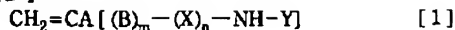
【0019】更にメタクリル酸エステル類をあげることができる。例えばメタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸メチルベンジル、メタクリル酸ジメチルベンジル、メタクリル酸エチルベンジル、メタクリル酸n-プロピルベンジル、メタクリル酸iso-プロピルベンジル、メタクリル酸n-ブチルベンジル、メタクリル酸iso-ブチルベンジル、メタクリル酸tert-ブチルベンジル、メタクリル酸キシリル、メタクリル酸エチルフェニル、メタクリル酸n-プロピルフェニル、メタクリル酸iso-プロピルフェニル、メタクリル酸n-ブチルフェニル、メタクリル酸iso-ブチルフェニル、メタクリル酸tert-ブチルフェニルである。好ましくはメタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸tert-ブチルベンジル、メタクリル酸tert-ブチルフェニルである。

【0020】さらにつぎのようなアクリルアミド類、メタアクリルアミド類を例として挙げる事が出来る。N-ノニルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ラウリルアクリルアミド、N-ステアリルアクリルアミド、N-ノニルメタアクリルアミド、N-デシルメタアクリルアミド、N-ラウリルメタアクリルアミド、N-ステアリルメタアクリルアミド、など。また、これら9個以上の炭素原子を有する脂肪族基、もしくは2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドのうちより好ましいものとしては、12個以上の炭素原子を有する脂肪族基を有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを挙げる事が出来る。本発明で用いられる含フッ素共重合ポリマー中に用いられるこれらの9個以上の炭素原子を有する脂肪族基もしくは2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基に結合したビニル単量体の量は、該共重合ポリマーの重量に基づいて5~70重量%であり、好ましくは10~50重量%の範囲である。

【0021】成分(3)として示される酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基を有する付加重合可能なモノマーにおける付加重合性モノマー部としてはラジカル重合可能な不飽和基を持つビニル単量体が用いられる。これらのビニル単量体のうち好ましいものとしてはアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン系、ビニル系である。酸性水素原子を持ち、該酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基含有ビニル単量体の好ましい構造の例としては下記的一般式〔1〕、〔2〕もしくは〔3〕で示される構造単位を有するモノマーを挙げる事が出来る。

【0022】

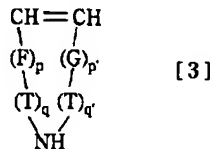
【化3】



【0023】式中、Aは水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。Bはアリーレン基を表す。Xは-CO-、または-SO₂-を表す。Xが-SO₂-のとき、Yは水素原子、アルキル基、アリール基、-CO-R₁、または-SO₂-R₁を表す。またXが-CO-のとき、Yは-CO-R₁または-SO₂-R₁を表す。Zは-NH-、-NR₁-、-O-を表す。Eはアリーレン基、またはアルキレン基を表す。R₂は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。mおよびnは0または1を表すが、mおよびnが共に0であることはない。R₁はアルキル基、アリール基を表す。また、BとY、あるいはEとR₂とは連結して非金属原子からなる環を形成しても良い。

【0024】

【化4】



【0025】F、Gはフェニレン基またはアルキレン基を表す。Tは-O-CO-、-CO-、もしくは-SO₂-を表す。p、p'、q、q'は0、もしくは1を表すが、q、q'が同時に0になることはない。前記一般式〔1〕、および〔2〕において、Aの好ましいものとしては水素原子、またはメチル基である。Y、R₁もしくはR₂で表される好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、イソプロピルなどの炭素数1～20のアルキル基があり、Y、R₁もしくはR₂で表される好ましいアリール基としてはフェニル、ナフチルなどの炭素数6～18のアリール基がある。BもしくはEで表される好ましいアリーレン基としてはフェニレン、ナフチレンなどのを挙げることができ、Eで表される好ましいアルキレン基としてはメチレン、エチレンなどの炭素数1～20のアルキレン基がある。

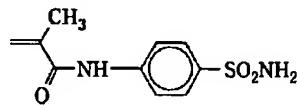
【0026】Y、R₁もしくはR₂で表されるアルキル基、アリール基、およびBもしくはEで表されるアリーレン基、アルキレン基は置換基を有していても良く、置換基としてはフッ素、クロロ、ブロモなどのハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、などのアルコキシ基、フェノキシなどのアリールオキシ基、シアノ基、アセトアミドなどのアミド基、エトキシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基などのほか炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～18のアリール基などを挙げることができる。前記一般式〔3〕において、F、Gの好ましいもの

のとしてはBもしくはEで用いたものと同義のものを挙げることができる。なお、前記一般式〔1〕～〔3〕において、〔1〕及び〔2〕のモノマーがより好ましい。本発明で用いられる含フッ素共重合ポリマー中に用いられるこれらの酸性基含有ビニル単量体の量は、該共重合ポリマーの重量に基づいて5～80重量%であり、好ましくは10～70重量%の範囲である。次に本発明に用いられる酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基含有ビニル単量体の具体的な構造の例を以下に示す。

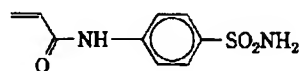
【0027】

【化5】

M-1

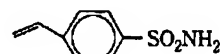


M-2

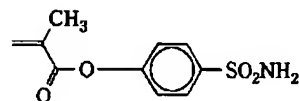


20

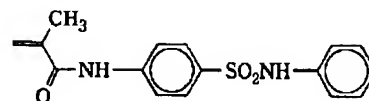
M-3



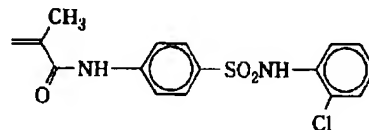
M-4



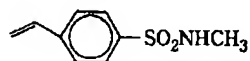
M-5



M-6



M-7



40

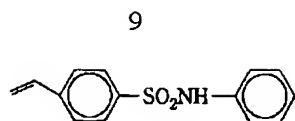
【0028】

【化6】

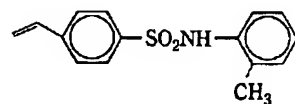
(6)

特開平10-142778

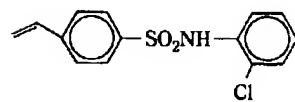
M-8



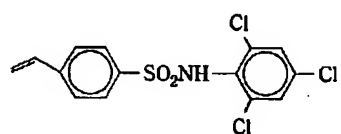
M-9



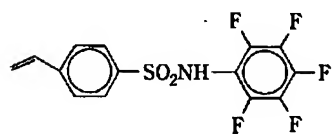
M-10



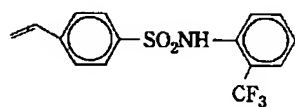
M-11



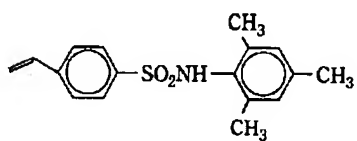
M-12



M-13



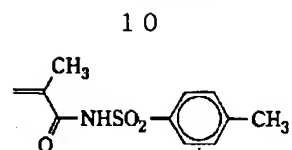
M-14



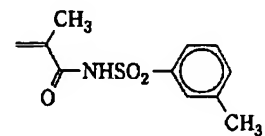
【0029】

【化7】

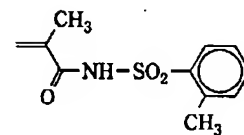
M-15



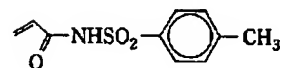
M-16



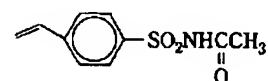
M-17



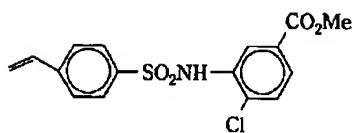
M-18



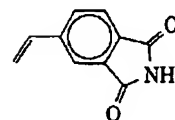
M-19



M-20



M-21



10

20

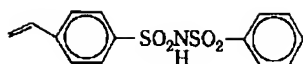
30

【0030】

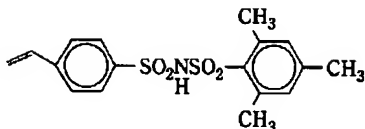
【化8】

M-22

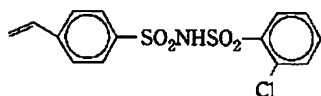
11



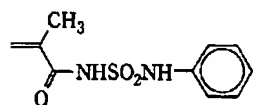
M-23



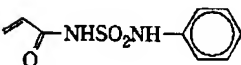
M-24



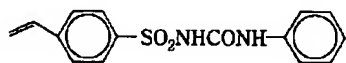
M-25



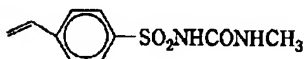
M-26



M-27



M-28

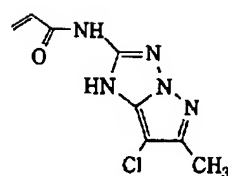


【0031】

【化9】

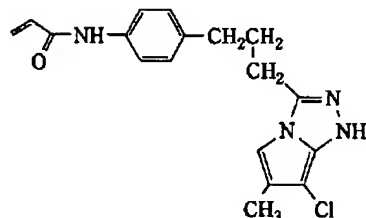
M-29

12



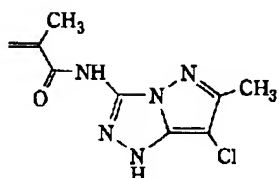
M-30

10



M-31

20

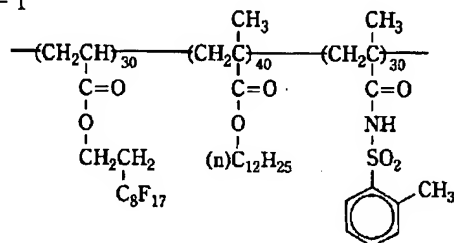


【0032】本発明の含フッ素ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えばフルオロ脂肪族基を有する(メタ)アクリレート、脂肪族基もしくは芳香族基を有する(メタ)アクリレートおよび酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基含有ビニル単量体とを、有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、熱重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。

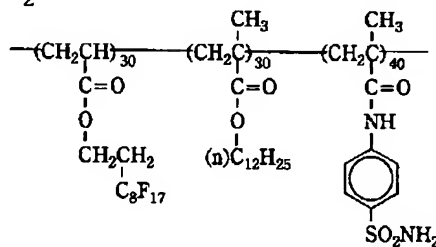
【0033】また場合により用いられるその他の付加重合不飽和化合物としては、Polymer Handbook 2nd ed., J.Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものを用いることが出来る。これらの例としてはたとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、などの(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)-メタ-アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、酢酸アリル、カプロン酸アリル、アリルオキシエタノール等のアリル化合物；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチ

ルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、トリルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、クロル安息香酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン等のスチレン類；メチルビニルケトン、エチルビニルケ*

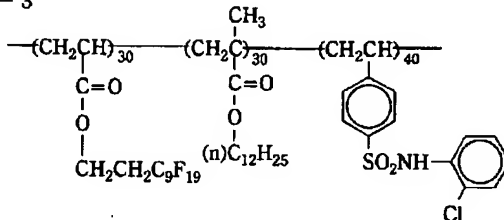
P-1



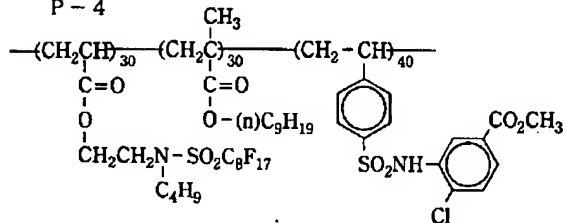
P-2



P-3



P-4



【0036】

※ ※【化11】

* トン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類；その他、クロトン酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、アクリロニトリル等が挙げられる。

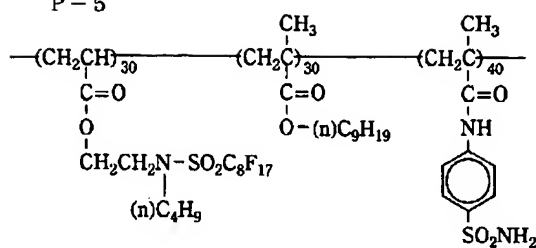
【0034】またこれらのモノマーの他、特開昭62-226143号、特開平3-172849号公報記載のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレートを用いることが出来る。以下、本発明による含フッ素ポリマーの具体的な構造の例を示す。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。

【0035】

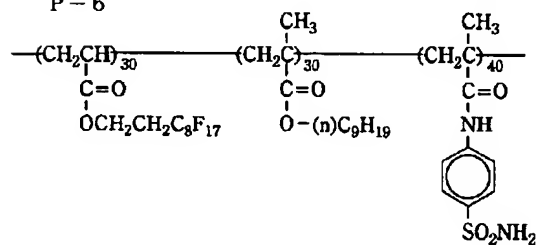
【化10】

15
P-5

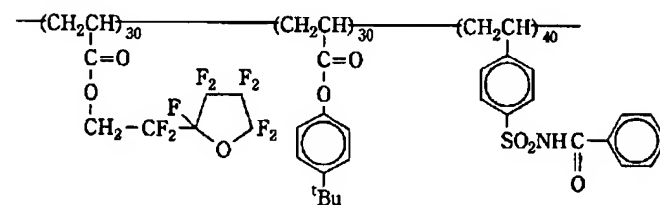
16



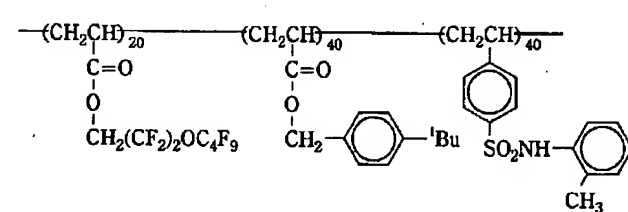
P-6



P-7

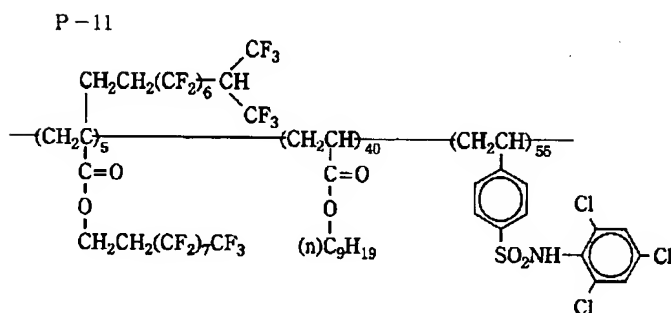
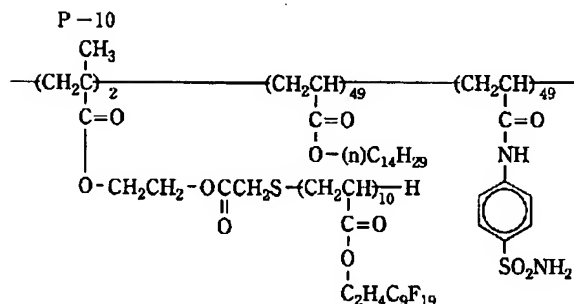
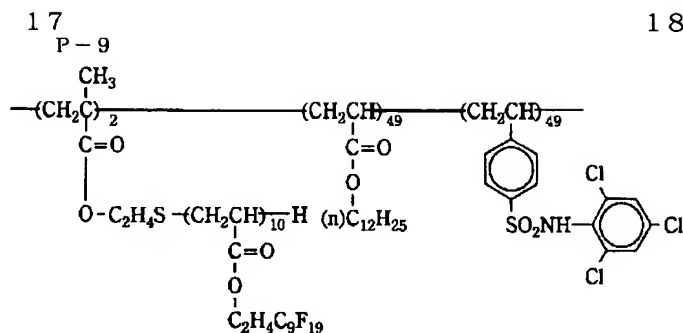


P-8



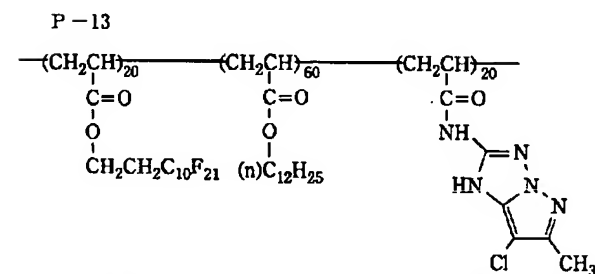
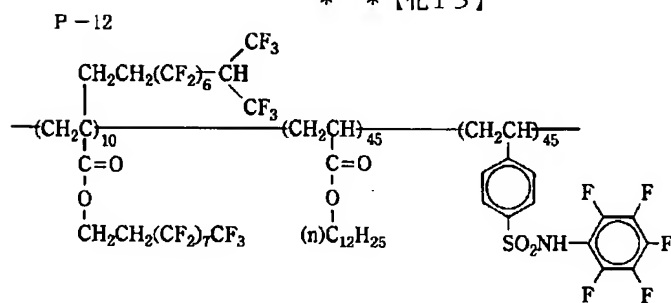
【0037】

* * 【化12】



【0038】

* * 【化13】



【0039】本発明で用いる含フッ素系ポリマーの分子量の範囲は平均分子量として3000~200,000までのものであり、好ましくは6,000~100,000までのものを用いることができる。また本発明で用

※いるフッ素系ポリマーの添加量は、溶媒を除く全組成物に対して、0.001~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.01~5重量%の範囲である。次に本発明によるポジ型感光性組成物を調製するに際して必要と

なる他の成分について説明する。

【0040】ポジ型感光性組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものならば使用できるが、代表的なものとしては、 α -キノンジアジド化合物が挙げられる。例えば、アルカリ可溶性樹脂と α -キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性組成物の場合、 α -キノンジアジド化合物は、少なくとも1つの α -キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。

【0041】この様なものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J.KOSAR著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc, 1965年発行) P.336~P.352に詳細に記載されている。

【0042】ポジ型感光性組成物としては、特に種々のヒドロキシル化合物と α -ベンゾキノンジアジドあるいは α -ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルが好適である。

【0043】上記のような α -キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；特公昭63-13, 528号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭62-44, 257号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；特公昭56-45, 127号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；特公昭50-24, 641号公報に記載されているN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；特公昭54-29, 922号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭52-36, 043号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルがある。

【0044】その他、本発明に使用できる公知の α -キノンジアジド化合物としては、特開昭63-80, 254号、特開昭58-5, 737号、特開昭57-111, 530号、特開昭57-111, 531号、特開昭57-114, 138号、特開昭57-142, 635号、特開昭51-36, 129号、特公昭62-3, 411号、特公昭62-51, 459号、特公昭51-483号などの各明細書に記載されているものなどを上げることができる。前記の α -キノンジアジド化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して、通常5~60重量%で、より好ましくは10~40重量%である。

【0045】 α -キノンジアジド以外の感光性組成物としてはアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化合物と光酸発生剤との組み合わせからなる化学増幅系の感光物を用いることができる。化学増幅系で用いられる光酸発生剤としては、公知のものを用いることができる。

【0046】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、特開平3-140, 140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASI A, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370, 693号、米国特許3, 902, 114号、欧州特許第233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASI A, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合

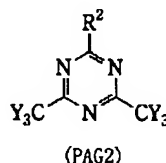
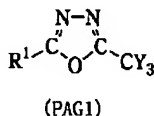
物、K.Meier et al., J.Rad. Curing, 13(4), 26 (1986)、T.P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Ac. c. Chem. Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Ph olymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tet rahedron Lett., (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. SoC., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudinsein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al J. Am. Chem. So c., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Techno l., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecule s, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., So lid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Ma cromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許 第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOK~~f~~ et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(69), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してジスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

*【0047】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG 1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG 2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0048】

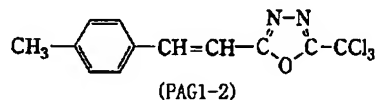
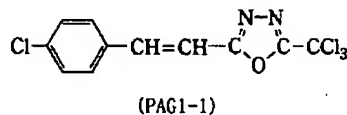
【化14】



【0049】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-CY₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

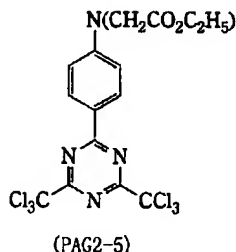
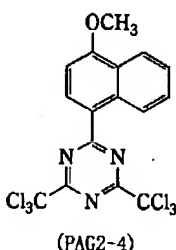
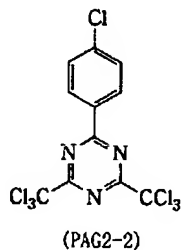
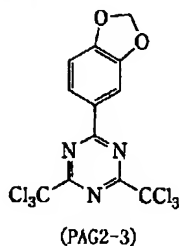
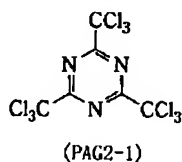
【0050】

【化15】



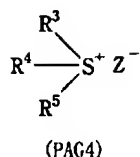
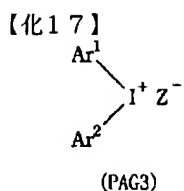
【0051】

【化16】



【0052】(2) 下記的一般式(PAG3)で表され ※るスルホニウム塩、もしくはジアソニウム塩。
るヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表され※50 【0053】

23



【0054】ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0055】R³、R⁴、R⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

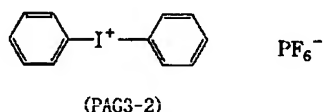
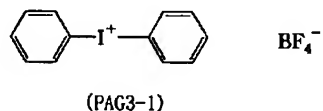
【0056】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の結合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0057】またR³、R⁴、R⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0058】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

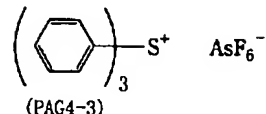
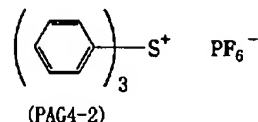
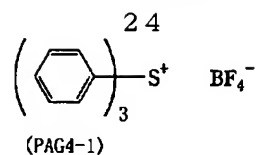
【0059】

【化18】



【0060】

【化19】

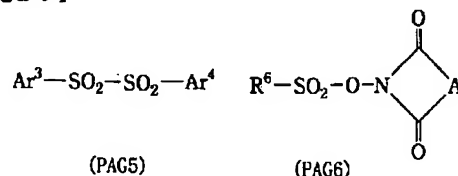


【0061】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、B. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2, 807, 648号および同4, 247, 473号、特開昭53-101, 331号等に記載の方法により合成することができる。

【0062】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0063】

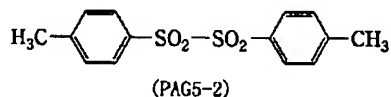
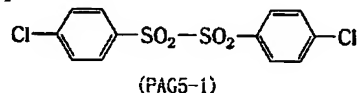
【化20】



【0064】式中Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】

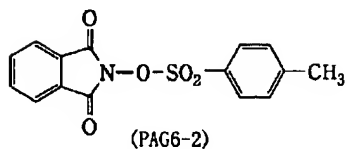
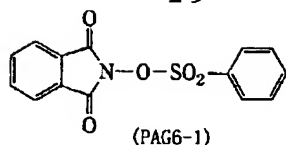
【化21】



【0066】

50 【化22】

25



【0067】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。これらの光酸発生剤の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して通常0.1～30重量%より好ましくは1～10重量%である。

【0068】またアルカリ可溶基を酸分解基で保護した化合物としては-C-O-C-または-C-O-Si-結合を有する化合物であり以下の例をあげることができる。

a) 少なくとも1つのオルトカルボン酸エステルおよび/またはカルボン酸アミドアセタール群を含み、その化合物が重合性を有することができ、上記の群が主鎖中の架橋要素として、または側方置換基として生じ得る様な化合物、

b) 主鎖中に反復アセタールおよび/またはケタール群を含むオリゴマー性または重合体化合物、

c) 少なくとも一種のエノールエステルまたはN-アシルアミノカーボネート群を含む化合物、

d) β-ケトエステルまたはβ-ケトアミドの環状アセタールまたはケタール、

【0069】e) シリルエーテル群を含む化合物、

f) シリルエノールエーテル群を含む化合物、

g) アルデヒドまたはケトン成分が、現像剤に対して、0.1～100g/リットルの溶解性を有するモノアセタールまたはモノケタール、

h) 第三級アルコール系のエーテル、および

i) 第三級アリル位またはベンジル位アルコールのカルボン酸エステルおよび炭酸エステル。

【0070】照射感応性混合物の成分として酸により開裂し得る種類(a)の化合物は、ドイツ特許公開第2,610,842号および同第2,928,636号に記載されている。種類(b)の化合物を含む混合物は、ドイツ特許第2,306,248号および同第2,718,254号に記載されている。種類(c)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,006,626号および同第0,006,627号に記載されている。種類

(d)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,202,

26

196号に記載されており、種類(e)として使用する化合物は、ドイツ特許公開第3,544,165号および同第3,601,264号に記載されている。種類(f)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,785号および同第3,730,783号に記載されており、種類(g)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,783号に記載されている。種類(h)の化合物は、例えば米国特許第4,603,101号に記載されており、種類(i)の化合物は、例えば米国特許第4,

491,628号およびJ. M. Frechetらの論文(J. Imaging Sci., 30, 59-64(1986))にも記載されている。これらの酸分解性基で保護された化合物の含有量は感光性組成物の全固形分に対して通常1～60重量%でより好ましくは5～40重量%である。

【0071】水不溶でアルカリ性水溶液に可溶の合成樹脂(以下、アルカリ可溶性樹脂という)としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂、等種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500～20,000で数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。

【0072】かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、全組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、*tert*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*tert*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。かかるアルカリ可溶性樹脂は、通常、組成物全重量の90重量%以下の添加量で用いられる。

【0073】感光性組成物中には、更に必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

【0074】本発明における感光性組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸

類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4,4',3',4'-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0075】有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0076】露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

【0077】露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36,209号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン；特開昭53-36,223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62,444号公報に記載されている種々のo-ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77,742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリアル-1,3,4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3~15重量%の範囲が好ましい。

【0078】本発明における、感光性組成物中には、光分解して酸性物質を発生する化合物の光分解生成物と相

互作用することによってその色調を変える有機染料が少なくとも一種以上用いられる。このような有機染料としては、ジフェニルメタン系、トリアリールメタン系、チアジン系、オキサジン系、フェナジン系、キサンテン系、アントラキノ系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系の色素を用いることができる。具体的には次のようなものである。プリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェニルフタレイン、1,3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2,7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾアルブリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルピンク#312〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッド5B〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルスカーレット#308〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドOG〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドRR〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルグリーン#502〔オリエント化学工業(株)製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土谷化学工業(株)製〕、ビクトリアビュア-ブルーBOH〔保土谷化学工業(株)製〕、パテントビュア-ブルー〔住友三和化学工業(株)製〕、スーダンプル-II〔BASF社製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアッシュバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシアニリン-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1- β -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等。

【0079】特に好ましい有機染料は、トリアリールメタン系染料である。トリアリールメタン系染料では、特開昭62-2932471号公報、特願平4-112844号明細書に示されているような対アニオンとしてスルホン酸化合物を有するものが特に有用である。これらの染料は単独又は混合して使用することができ、添加量は感光性組成物の総重量に対して0.3~15重量%が

好ましい。また必要に応じて他の染料、顔料と併用でき、その使用量は染料及び顔料の総重量に対して70重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0080】その他本発明の組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 α -ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 α -ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂のオナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01~30重量%の範囲が好ましい。

【0081】更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は組成物全重量に対して、2~40重量%の範囲が好ましい。

【0082】また、本発明における感光性組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加すること

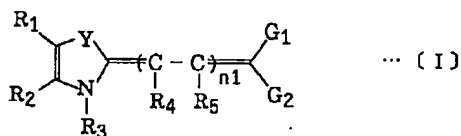
*ができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK(商品名、第一工業(株)製、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型)、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15(商品名、三洋化成(株)製、アルキルイミダゾリン系)などが挙げられる。上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0083】塗布面質の向上；本発明における感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.001~1.0重量%であり、更に好ましくは0.005~0.5重量%である。

【0084】また、本発明における感光性組成物中には、以下の黄色系染料を添加することができる。
e)一般式〔I〕、〔II〕あるいは〔III〕で表わされ、417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上である黄色系染料

【0085】

〔化23〕



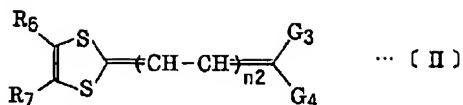
【0086】式〔I〕中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アリール基又はアルケニル基を示す。また R_1 と R_2 は環を形成してもよい。 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基を示す。 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立にアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基を示す。また G_1 と G_2 は環を形成してもよい。さらに※

※ R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 G_1 、 G_2 のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。 Y はO、S、NR(R は水素原子もしくはアルキル基又はアリール基)、Se、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ より選ばれる2価原子団を示し、 n_1 は0、1を示す。

【0087】

〔化24〕

一般式(II)



【0088】〔式中、R₆及びR₇はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ環基、置換ヘテロ環基、アリル基又は置換アリル基を表わし、また、R₆とR₇とは共にそれが結合している炭素原子と共に環を形成しても良い。n

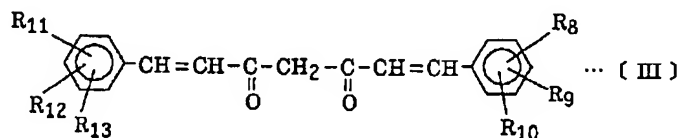
*アルキルスルホニル基を表わす。ただし、G₃とG₄が同時に水素原子となることはない。また、G₃とG₄とはそれが結合している炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成しても良い。〕

さらにR₆、R₇、G₃、G₄のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、又はその金属塩、無機又は有機アンモニウム塩を有する。

【0089】

〔化25〕

一般式(III)



【0090】R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂、R₁₃はそれぞれ同じでも異なってもよく水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、クロル基、プロモ基を表わす。

【0091】本発明のフッ素系界面活性剤を含んだ感光性組成物から平板印刷版用感光材料を得る場合には、まずそれが適当な支持体上に設けられる。本発明のフッ素系界面活性剤を含んだ感光性組成物は、下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解または分散され、支持体に塗布され乾燥される。

【0092】有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、沸点40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。勿論、本発明の界面活性剤が溶解するものを選択するのが良い。

【0093】有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソプロピルアルコール、n-またはイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、※50

※メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、n-またはイソプロピルアセテート、n-またはイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、2～50重量%とするのが適当である。

【0094】本発明の組成物の塗布方法としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナ

イフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、乾燥後の重量にして0.3~4.0g/m²が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とする感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い(高耐刷の)印刷版が得られる。

【0095】支持体上に塗布された感光性組成物の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は30℃~200℃特に、40℃~140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中に一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

【0096】また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒~30m/秒、特に0.5m/秒~20m/秒の割合で供給するのが好適である。

【0097】マット層;上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層を設けることが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0098】感光性平版印刷版等に使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)がラミネートされた紙、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばけい素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくつかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

【0099】支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0100】また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【0101】砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ha)が0.3~1.0μとなるような範囲で施されることが好ましい。このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

【0102】エッチング処理液は、通常アルミニウムを

溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40g/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0103】エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5～10g/m²の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、ふっ酸、ほうふつ化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、蔞酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0104】陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間30秒～50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されている蔞酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウム

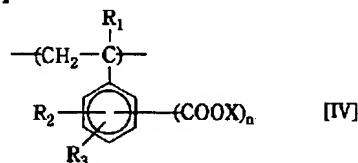
および米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

【0105】有機下塗層；本発明の感光性平版印刷版には感光層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0106】その他ポリ(p-ビニル安息香酸)など下記一般式〔IV〕で示される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。

【0107】

【化26】



【0108】前記一般式〔IV〕において、R₁は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表すが、好ましくは、水素原子、塩素原子、または炭素数1～4個のアルキル基を表す。特に好ましくは水素原子またはメチル基を表す。R₂とR₃は各々独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、-R₄、-COOR₅、-CONHR₆、-COR₇もしくは-CNを表すか、またはR₂とR₃が結合して環を形成しても良い。ここでR₄～R₇は各々アルキル基または芳香族基を表す。より好ましいR₂とR₃は、各々独立して、水素原子、水酸基、塩素原子、炭素数1～4個のアルキル基、フェニル基、-R₄、-COOR₅、-CONHR₆、-COR₇、-CNであり、ここでR₄～R₇は炭素数1～4個のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいR₂とR₃は、各々独立して、水素原子、水酸基、メチル基またはメトキシ基である。

【0109】Xは水素原子、金属原子、 $\text{NR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ を表し、ここで、 $\text{R}_8\sim\text{R}_{11}$ は、各々独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基を表すか、または R_8 と R_9 が結合して環を形成しても良い。より好ましいXは、水素原子、一価の金属原子、 $\text{NR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ であり、ここで、 $\text{R}_8\sim\text{R}_{11}$ は、各々独立して、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいXは、水素原子、ナトリウム、カリウムまたは $\text{NR}_8\text{R}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ を表し、ここで、 $\text{R}_8\sim\text{R}_{11}$ は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基を表す。nは1～3の整数を表すが、好ましくは1または2を表し、より好ましくは1を表す。

【0110】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

【0111】これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²＊

＊である。上記の被覆量が2mg/m²より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0112】バックコート；支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0113】

【実施例】以下本発明を合成例および実施例に基づいて更に説明する。ただし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

合成例1

2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート46.6g、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド28.8g、(n)-ノニルメタアクリレート18.9gおよびジメチルアセトアミド180gを500mlの三口フラスコに取り窒素気流下撹拌しながら65℃に保った。2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3.73g加え撹拌を続けた。4時間後68℃まで昇温し1時間保った。反応終了後、室温にまで冷却し、反応液を400ml中の水中に注いだ。析出した固体をろ取し、乾燥した。収率32.5g、GPCによりこの固体は重量平均分子量2.3万の高分子化合物であった。

合成例2～3

合成例1と同様の方法にして第1表に示したポリマーを合成した。また比較例の化合物(ポリマー)も同様の方法にて合成した。

【0114】

【表1】

合成例	ポリマー名	ポリマー組成	重量平均分子量
1	P-6		23,000
2	P-2		18,000
3	P-5		15,000
(比較)	R-1	2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート 0.05% M-1 0.05%	20,000
(比較)	R-2	同上 0.03% (n)-ノニルメタアクリレート 0.03% メタクリル酸 0.04%	21,000

【0115】〔実施例1～3、比較例1～3〕

※50※(下記実施例におけるパーセントは、他に指定のない限

り、すべて重量%である。)

厚さ0.24mmのJIS A 1050アルミニウム板を、平均粒径約2.1 μ mのパミストンと水の懸濁液をアルミニウム表面に供給しながら、以下に示す回転ナイロンブラシにより、ブラシグレイニング処理した。第1ブラシは毛長100mm、毛径0.95mm、植毛密度70本/cm²であり、第2ブラシは毛長80mm、毛径0.295mm、植毛密度670本/cm²であった。ブラシロールの回転はいずれも250rpmであった。ブラシグレイニングに引き続きよく水洗した後、10%水酸化ナトリウムに60℃で25秒間浸漬してエッチングし、さらに流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄、水洗した。これらを、V_A=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて、1%硝酸水溶液中で160クロン/dm²の陽極時電流密度で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.79 μ m (R_a表示)であった。引き続き、1%水酸化ナトリウム水溶液に40℃、30秒間浸漬後、30%の硫酸水溶液中に浸漬し、60℃で40秒間デスマット処理した後、20%硫酸水溶液中、電流密*

*度2A/dm²において1.6g/m²の酸化皮膜重量になるように直流で陽極酸化し、基板を調整した。

【0116】このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液(A)を塗布し80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10/m²であった。

下塗り液(A)

β -アラニン	0.10	g
メタノール	40	g
純水	60	g

このようにして基板(I)を作製した。次にこの基板(I)上に次の第2表に示す感光液をロッドコーティングで12ml/m²塗設し、100℃で1分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は1.15g/m²であった。さらに真空密着時間を短縮させるため、特公昭61-28986号公報記載のようにしてマット層を形成させた。

【0117】

【表2】

第2表	〔感光液〕
1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドと ビロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に 記載されているもの)	0.8 g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (メタ、パラ比:6対4、重量平均分子量8000)	1.5 g
フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (重量平均分子量1.5万)	0.2 g
ポリ(N-(P-アミノスルホニルフェニル)アクリルア ミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレ ングリコールモノメチルエーテルメタクリレート) (各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均 分子量40,000、数平均分子量20,000)	0.4 g
P-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4,123,279号明細書に記載されて いるもの)	0.02 g
ナフトキノンジアジド-1,2-ジアジド-4-スルホン 酸クロライド	0.02 g
テトラヒドロフルタール酸	0.16 g
安息香酸	0.02 g
ビロガロール	0.05 g
4-[p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)ア ミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)- S-トリアジン(以下トリアジンAと略)	0.07 g
ビクトリアビュアブルーBOH(保土谷化学(株)製)の 対アニオンを1-ナフトレンスルホン酸に変えた染料 (0.12) F176PF	0.045 g
含フッ素ポリマー	0.01 g
(第3表参照)	0.1 g
MEK/1-メチル-2-プロパノール = 15g/10g	

【0118】このようにして作製した感光性平版印刷版を以下の方法で評価した。感度は、富士写真フィルム(株)製ステップウエッジ(各段の濃度差が0.15)を通して、1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間露光を行ったのち、富士写真フィルム(株)製PSプロセス900Uを用いて、30℃※50

※12秒間、SiO₂/K₂Oのモル比が1.16、SiO₂濃度が1.4%の水溶液で現像し、クリアの段数で表わした。段数が高い程感度が高いことを示す。階調は、上述の感度評価したサンプルのクリア段数とベタ段差の差を表わした。この値が低い程硬調であることを示す。現像許容性は、上述の現像液を基準にして、pH

を上下に0.2増減させた液を用いた以外は上述の感度
と同一な露光、現像を行い、pHによるベタ段数の変化
を表わした。この値が小さい程現像許容性は良好である
ことを示す。これらの結果を第4表に示す。

*【0120】

【表4】

【0119】

【表3】

第 3 表

	含フッ素ポリマー
実施例1	P-6
実施例2	P-2
実施例3	P-5
比較例1	添加なし
比較例2	R-1
比較例3	R-2

10

添加量は固形分で0.1g

*

第 4 表

	含フッ素ポリマー	感 度	階 調	現像許容性
実施例1	P-6	6.0	5.5	6
実施例2	P-2	6.0	5.0	5
実施例3	P-5	6.0	5.5	6
比較例1	添加なし	6.0	6.5	8
比較例2	R-1	6.5	8.0	10
比較例3	R-2	6.0	6.5	8

【0121】第4表からも分かるように、実施例1～3
は、感度を低下させることなく、硬調化し、かつ現像許
容性も良好である。

〔実施例4～6、比較例4～6〕実施例1～3と同じ基
板（I）に次の第5表に示す感光液をロッドコーティン
グで25ml/m²塗布し、100℃で1分間乾燥してポジ※

※型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は1.75
g/m²であった。さらに、真空密着時間を短縮させるた
め、特公昭61-28986号公報記載のようにしてマ
ット層を形成させた。

【0122】

【表5】

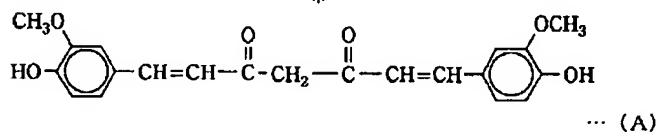
第5表 (感光液)

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3, 635, 709号明細の実施例1に 記載されているもの)	0.45	g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂(メタ、パ ラ比: 8対4、重量平均分子量3, 000、数平均分子 量1, 100、未反応のクレゾールを0.7%含有)	1.1	g
m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂 (重量平均分子量1, 700、数平均分子量600、 未反応のクレゾールを1%含有)	0.3	g
ピロガロールとアセトンの縮合生成物 (重量平均分子量2, 200、数平均分子量700)	0.1	g
ポリ[N-(P-アミノスルホニルフェニル)アクリルア ミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレ ングリコールモノメチルエーテルメタクリレート] (各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均 分子量40, 000、数平均分子量20, 000)	0.2	g
P-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されて いるもの)	0.02	g
ナフトキノンジアジド-1, 2-ジアジド-4-スルホ ニルクロライド	0.01	g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.02	g
安息香酸	0.02	g
ピロガロール	0.05	g
構造式(A)の染料	0.007	g
4-[p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)ア ミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)- S-トリアジン(以下トリアジンAと略)	0.01	g
N-(1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホ ニルオキシ)-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン イミド	0.01	g
ビクトリアブルーアーブルーBOH(保土谷化学(株)製) の対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸に変えた染料	0.045	g
1-[α-メチル-α-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒ ドロキシメチルフェニル)エチル]-4-(α, α-ピ ス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェ ニル)エチル)ベンゼン	0.04	g
F176PF	0.01	g
含フッ素ポリマー (第1表参照)	0.1	g
溶剤 MEK/1-メチル-2-プロパノール = 15g/10g		

【0123】構造式(A)の染料

*【化27】

【0124】



【0125】このようにして作成した感光性平版印刷版 40※【0126】
を実施例1〜3と同一の方法で、感度、階調、現像許容 【表6】
性を評価した。その結果を第6表に示す。 ※

第6表

	含フッ素ポリマー	感 度	階 調	現像許容性
実施例4	P-6	5.0	4.5	4.5
実施例5	P-2	5.0	4.25	4.0
実施例6	P-5	5.0	4.5	4.5
比較例4	添加なし	5.0	6.0	7
比較例5	R-1	5.5	8.0	9
比較例6	R-2	5.0	6.0	7

【0127】第6表からも分かるように、実施例4～6においても本発明の感光性組成物は、その感度を低下させることなく、硬調化し、かつ現像許容性も良好である。

【0128】〔実施例7～9、比較例7～9〕厚さ0.24mmのJIS A1050アルミニウム板の表面をナイロンブラシと400メッシュのバミストンの水懸濁液を用い砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20% HNO_3 で中和洗浄、水洗した。これを $V_A=12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クローン/ dm^2 の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.6 μm (R_a 表示)であった。ひきつづいて30%の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20% H_2SO_4 水溶液中で電流密度14A/ dm^2 、陽極酸化皮膜量が2.5g/ m^2 相当になるように陽極酸化し、水洗して基板[A]を作成した。基板[A]を珪酸ナトリウム2.5wt%水溶液中で30℃、20秒処理し、水洗して基板[B]を作成した。

【0129】この様にして処理した基板[B]の表面に下記組成の下塗り液(I)を塗布し70℃、10秒間乾*

第7表

＜現像液a＞			
・D-ソルビトール	5.1	重量%	
・水酸化ナトリウム	1.1	重量%	
・トリエタノールアミン・エチレンオキサイド付加物(30モル)	0.03	重量%	
・水	93.8	重量%	

【0132】これらの結果を第8表に示す。

【0133】

※【表8】

※40

第8表

	含フッ素ポリマー	感 度	階 調	現像許容性
実施例7	P-6	6.0	5.0	4.5
実施例8	P-2	6.0	4.75	4.38
実施例9	P-5	6.0	5.0	4.5
比較例7	添加なし	6.0	6.0	7.0
比較例8	R-1	6.5	8.0	9.0
比較例9	R-2	6.0	6.0	7.0

* 燥した。乾燥後の被覆量は、15mg/ m^2 であった。

(I) ポリビニル安息香酸(Mw 42000) 0.3g

メタノール 100g

水 1g

次にこの基板の上に実施例1～3と同一の感光層及びマツト層を設けた。

【0130】このようにして作成した感光性平版印刷版を以下の方法で評価した。感度は富士写真フィルム

(株)製ステップウエッジ(各段の濃度差が0.15)

20 を通して1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間露光を行ったのち、富士写真フィルム

(株)製PSプロセッサ900Uを用いて、30℃

12秒間、下記第7表に示す現像液a(pH約13.

0)を用い現像し、クリアーの段数で表わした。この段数が高い程感度が高いことを示す。階調は、上述の感度

評価したサンプルのクリアー段数とベタ段数の差を表わした。この値が低い程硬調であることを示す。現像許容性は上述の現像液を基準にして、pHを上下に0.2増

減させた液を用いた以外は、上述の感度と同一な露光現像を行いpHによるベタ段数の変化を表わした。この値

30 が小さい程現像許容性は良好であることを示す。

【0131】

【表7】

＜現像液a＞

・D-ソルビトール	5.1	重量%
・水酸化ナトリウム	1.1	重量%
・トリエタノールアミン・エチレンオキサイド付加物(30モル)	0.03	重量%
・水	93.8	重量%

【0134】第8表からも分かるように、支持体及び現像液を変えても実施例7～9は感度を低下させることなく硬調化しかつ現像許容性も良好である。

〔実施例10～12、比較例10〕実施例7～9と同一の基板処理、珪酸ナトリウム処理及び下塗りを行った基板に実施例4～6と同一の感光層、マツト層を設けた。*

第9表

	含フッ素ポリマー	感 度	階 調	現像許容性
実施例10	P-6	5.0	4.25	4.25
実施例11	P-2	5.0	4.0	4.13
実施例12	P-5	5.0	4.25	4.25
比較例10	添加なし	5.0	5.5	6.5

【0136】第9表からも分かるように、支持体及び現像液を変えても、実施例13～16は感度を低下させることなく硬調化し、かつ現像許容性も良好である。

【0137】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、特定の※

*このようにして作成した感光性平版印刷版を実施例7～9と同一の方法で感度、階調、現像許容性を評価した。その結果を第9表に示す。

【0135】

【表9】

※含フッ素ポリマーを含有することにより、その感度が低下することなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性の広い満足するべきものとなった。